

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 765 875**

(21) N° d'enregistrement national : **98 08423**

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 07 D 487/04, A 01 N 43/90 // (C 07 D 487/04,  
249:00, 239:00)

(12)

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

(22) Date de dépôt : 01.07.98.

(30) Priorité : 14.07.97 US 00892495.

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 15.01.99 Bulletin 99/02.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : AMERICAN CYANAMID COMPANY  
— US.

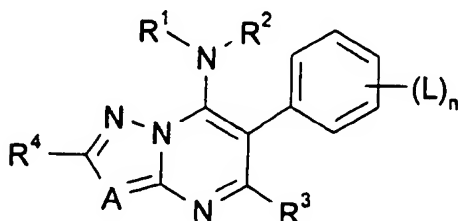
(72) Inventeur(s) : PFRENGLE WALDEMAR FRANZ  
AUGUSTIN.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

(54) 5-ALKYL-TRIAZOLOPYRIMIDINES FONGICIDES.

(57) Les nouveaux composés de formule I:



dans laquelle  
A, L, n et R<sup>1</sup> à R<sup>4</sup> sont définis dans la description, pré-  
sentent une activité fongicide sélective. Les nouveaux com-  
posés peuvent être combinés avec des véhicules et,  
éventuellement, avec des adjuvants pour former des com-  
positions fongicides utiles dans des applications agricoles.

FR 2 765 875 - A1

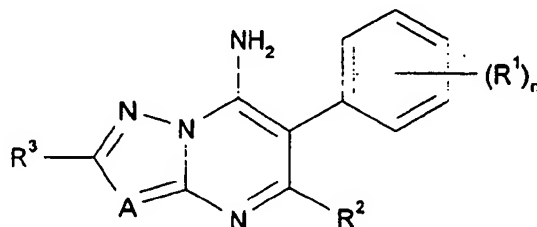


BEST AVAILABLE COPY

Cette invention concerne certains composés triazolopyrimidine, un procédé pour leur préparation, des compositions contenant ces composés, un procédé pour combattre un champignon en un lieu comprenant le traitement du lieu avec de tels composés et leur utilisation comme fongicides.

EP-A-0 071 792 revendique des composés de formule générale

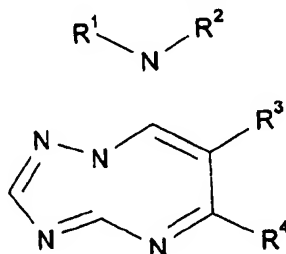
10



dans laquelle  $R^1$  représente un groupe alkyle, halogéno, alcoxy, cyano, cycloalkyle, aryle, aryloxy, arylthio, aralkyle, arylalkyle, arylalkyloxy ou arylalkylthio, chacun éventuellement substitué par un groupe halogéno ou alcoxy; ou  $(R^1)_n$  représente un noyau benzène, indane ou tétrahydro-naphtalène condensé avec un noyau phényle, les groupements aromatiques dans les groupes ci-dessus étant éventuellement substitués par un groupe alkyle, alcoxy, halogéno ou cyano;  $n$  vaut 1 ou 2;  $R^2$  et  $R^3$  sont chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle,  $A$  représente un atome d'azote ou un groupe  $CR^4$ , et  $R^4$  est identique à  $R^2$  mais peut aussi être un groupe halogéno, cyano ou alcoxycarbonyl ou, conjointement avec  $R^3$ , il peut former une chaîne alkylène contenant jusqu'à deux doubles liaisons. Les composés sont dits être actifs contre divers champignons phytopathogènes, en particulier ceux de la classe des phycomycètes. Toutefois, la seule preuve d'une activité fongicide de ces composés concerne *Plasmopara viticola*, un élément de la classe des champignons oomycètes.

Le brevet U.S. 5 593 996 revendique des composés de formule générale

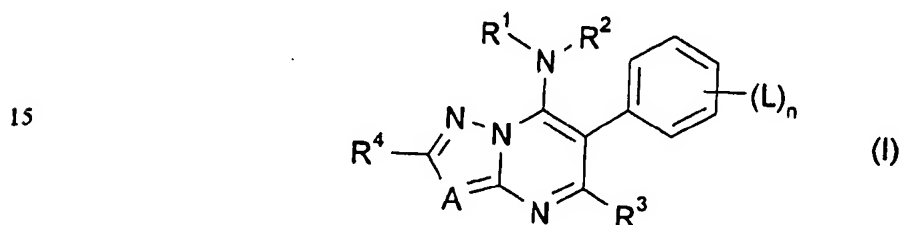
35



dans laquelle  $R^1$  représente un groupe alkyle, alcényle, alcadiényle, cycloalkyle, bicycloalkyle ou hétérocyclyle éventuellement substitué;  $R^2$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle; ou  $R^1$  et  $R^2$ , conjointement avec l'atome d'azote adjacent à ces deux radicaux, 5  
représentent un noyau hétérocyclique éventuellement substitué;  $R^3$  représente un groupe phényle ou naphthyle éventuellement substitué; et  $R^4$  représente un atome d'halogène ou un groupe  $-NR^5R^6$  où  $R^5$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe amino, alkyle, cycloalkyle ou bicycloalkyle et  $R^6$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle.

### RESUME DE L'INVENTION

La présente invention fournit un composé de formule I



dans laquelle  
 $R^1$  représente un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, alkadiényle, aryle, 20  
 hététoaryle, cycloalkyle, bicycloalkyle ou hétérocyclyle, éventuellement substitué,  
 $R^2$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, alcadiényle, aryle, hététoaryle, cycloalkyle, bicycloalkyle ou hétérocyclyle, éventuellement substitué, ou  
 $R^1$  et  $R^2$ , conjointement avec l'atome d'azote adjacent à ces deux radicaux, 25  
 représentent un noyau hétérocyclique éventuellement substitué,  
 $R^3$  représente un groupe alkyle,  
 $R^4$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle,  
 L représente un atome d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy 30  
 éventuellement substitué,  
 A représente N ou  $CR^5$ , où  $R^5$  a la signification donnée pour  $R^4$ , et  
 n est nul ou est un nombre entier compris entre 1 et 5.

Les nouveaux composés possèdent une excellente activité fongicide sélective dans diverses récoltes.

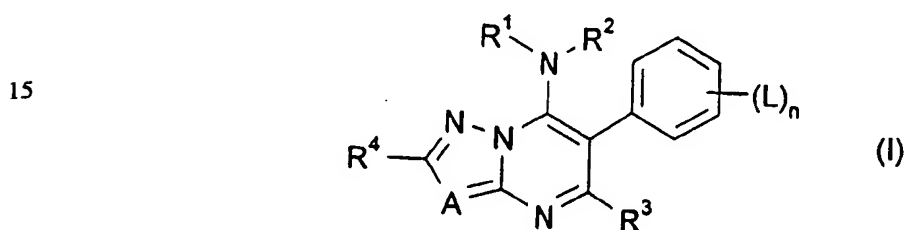
Un but de la présente invention est de fournir de nouveaux composés fongicides sélectifs.

Un but de l'invention est aussi de fournir des procédés pour lutter contre un champignon indésirable, qui consistent à mettre en contact lesdits végétaux avec une quantité fongicide efficace des nouveaux composés.

Un autre but de l'invention est de fournir des compositions fongicides sélectives contenant les nouveaux composés en tant qu'agents actifs.

Ces buts et caractéristiques de l'invention et d'autres apparaîtront à la lecture de la description détaillée présentée ci-dessous, et des revendications annexées.

On a découvert non sans surprise que les composés de formule I



20 dans laquelle  $R^1$  à  $R^4$ , A, L et n ont les significations données ci-dessus pour la formule I possèdent une excellente activité fongicide contre une large gamme de champignons.

Sauf indication contraire, comme on l'entend ici, l'expression atome d'halogène peut désigner un atome de brome, d'iode, de chlore ou de fluor, et en particulier un atome de brome, de chlore ou de fluor.

25 Les groupements éventuellement substitués peuvent être non substitués ou porter un nombre de substituants allant de 1 au maximum possible. Typiquement, 0 à 2 substituants sont présents.

Sauf indication contraire indiquée ici, les termes alkyle, alcényle, alcynyle, alcadiényle, employés ici pour un radical ou un groupement, désignent un radical ou un groupement à chaîne droite ou ramifiée. En règle générale, ces radicaux comportent jusqu'à 10, en particulier jusqu'à 6, atomes de carbone. Un groupement alkyle comporte avantageusement 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 1 à 3 atomes de carbone. Un groupement alkyle préféré est un groupe éthyle ou en particulier un groupe méthyle. Un groupement alcényle comporte avantageusement 2 à 6 atomes de carbone.

Un groupement alcényle préféré est un groupe allyle ou en particulier un groupe 2-méthylallyle.

Sauf indication contraire indiquée ici, le terme aryle, employé ici pour un radical ou un groupement, désigne un groupe aryle comportant 6, 10 ou 14 atomes de carbone, de préférence 6 ou 10 atomes de carbone, en particulier un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, groupes nitro, cyano, alkyle, de préférence alkyle en  $C_1-C_6$ , alcoxy, de préférence alcoxy en  $C_1-C_6$ .

Sauf indication contraire indiquée ici, le terme hétéroaryle, employé ici pour un radical ou un groupement, désigne un groupe hétéroaryle comportant 5 ou 6 atomes dans le noyau choisis parmi les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de soufre, dont au moins un est un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre.

Sauf indication contraire indiquée ici, le terme cycloalkyle, employé ici pour un radical ou un groupement, désigne un groupe cycloalkyle comportant 3 à 8 atomes de carbone, de préférence 5 à 7 atomes de carbone, en particulier le groupe cyclohexyle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, groupes nitro, cyano, alkyle, de préférence alkyle en  $C_1-C_6$ , alcoxy, de préférence alcoxy en  $C_1-C_6$ .

Sauf indication contraire indiquée ici, le terme hétérocyclyle ou noyau hétérocyclique, employé ici pour un radical ou un groupement, désigne un groupe hétérocyclyle saturé comportant 5 ou 6 atomes dans le noyau choisis parmi les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de soufre, dont au moins un est un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, groupes nitro, cyano, alkyle, de préférence alkyle en  $C_1-C_6$ , alcoxy, de préférence alcoxy en  $C_1-C_6$ , en particulier le groupe pyrrolidinyle, pyrazolidinyle, pipéridinyle, pipérazinyle ou morpholin-4-yle.

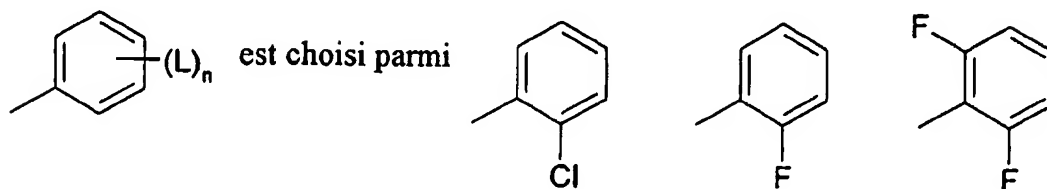
L'invention concerne en particulier les composés de formule générale I dans laquelle toute partie alkyle des groupes  $R^1$  à  $R^4$ , qui peut être à chaîne droite ou ramifiée, contient jusqu'à 10 atomes de carbone, de préférence jusqu'à 9 atomes de carbone, mieux encore jusqu'à 6 atomes de carbone, toute partie alcényle ou alcynyle des substituants  $R^1$  à  $R^4$  contient jusqu'à 10 atomes de carbone, de préférence jusqu'à 9 atomes de carbone, mieux encore jusqu'à 6 atomes de carbone, toute partie cycloalkyle des

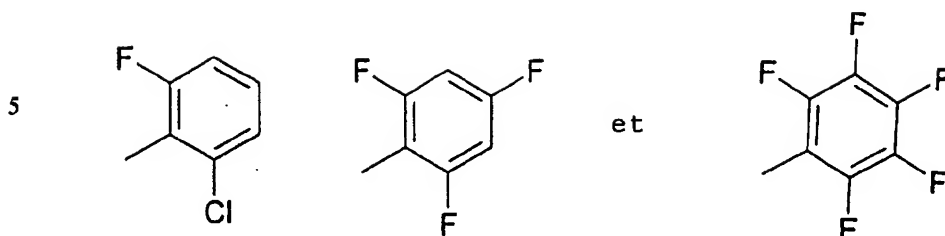
substituants  $R^1$  à  $R^4$  contient de 3 à 10 atomes de carbone, de préférence de 3 à 8 atomes de carbone, mieux encore de 3 à 6 atomes de carbone, et toute partie aryle des substituants  $R^1$  à  $R^4$  contient 6, 10 ou 14 atomes de carbone, de préférence 6 ou 10 atomes de carbone, et dans laquelle chaque groupe éventuellement substitué est indépendamment substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou groupes nitro, cyano, alkyle, de préférence alkyle en  $C_1-C_6$ , cycloalkyle, de préférence cycloalkyle en  $C_3-C_6$ , cycloalcényle, de préférence cycloalcényle en  $C_3-C_6$ , halogénoalkyle, de préférence halogénoalkyle en  $C_1-C_6$ , halogénocycloalkyle, de préférence halogénocycloalkyle en  $C_3-C_6$ , alcoxy, de préférence alcoxy en  $C_1-C_6$ , halogénoalcoxy, de préférence halogénoalcoxy en  $C_1-C_6$ , phényle, halogéno- ou dihalogéno-phényle ou pyridyle. Tout groupe alkyle, alcényle ou alcynyle peut être linéaire ou ramifié. Un groupe hétérocyclique de 4 à 6 chaînons peut être tout groupe hétérocyclique contenant 4 à 6 atomes dans le noyau, interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes de soufre, d'azote et d'oxygène, de préférence d'oxygène. Un atome d'halogène désigne avantageusement un atome de fluor, de chlore ou de brome.

L'invention concerne en particulier les composés de formule générale I dans laquelle  $R^1$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$ , halogénoalkyle en  $C_1-C_{10}$ , cycloalkyle en  $C_3-C_6$ , (cycloalkyl en  $C_3-C_8$ )alkyle en  $C_1-C_6$ , (alcoxy en  $C_1-C_{10}$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ou phényle, en particulier un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$  fluoré, et  $R^2$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$ , cycloalkyle en  $C_3-C_6$ , (cycloalkyl en  $C_3-C_8$ )alkyle en  $C_1-C_6$ , (alcoxy en  $C_1-C_{10}$ )alkyle en  $C_1-C_6$  ou phényle, en particulier un atome d'hydrogène.

On préfère particulièrement les composés de formule I dans laquelle le groupe phényle

30





10 Les composés selon la formule générale I sont des huiles, des gommes ou des matières solides majoritairement cristallines. Ils présentent une plus grande valeur quant à l'ensemble de leurs propriétés fongicides, en particulier leur caractère systémique accru et leur fongitoxicité accrute contre l'aternaria de la tomate. Par exemple, ils peuvent être utilisés en  
15 agriculture ou dans des domaines apparentés pour la lutte contre les champignons phytopathogènes, tels que *Alternaria solani*, *Botrytis cinerea*, *Cercospora beticola*, *Cladosporium herbarum*, *Corticium rolfsii*, *Erysiphe graminis*, *Helminthosporium tritici repentis*, *Leptosphaeria nodorum*, *Micronectriella nivalis*, *Monilinia fructigena*, *Mycosphaerella ligulicola*,  
20 *Mycosphaerella pinodes*, *Pyricularia grisea f. sp. oryzae*, *Rhizoctonia solani* et *Scerotinia sclerotiorum*, en particulier pour la lutte contre *Alternaria solani* et *Botrytis cinerea*. Les composés de formule générale I selon l'invention possèdent une forte activité fongicide dans une large gamme de concentrations et peuvent être utilisés en agriculture sans  
25 difficultés.

En outre, les composés selon l'invention présentent une action rémanente améliorée contre les champignons par rapport aux fongicides classiques.

30 De bons résultats en termes de lutte contre les champignons phytopathogènes sont obtenus avec un composé tel que défini par la formule I dans laquelle:

$R^3$  représente un groupe méthyle;

$R^1$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_6$  à chaîne droite ou ramifiée, en particulier éthyle ou isopropyle, cycloalkyle en  $C_3-C_7$ , en particulier  
35 cyclopentyle, halogénoalkyle en  $C_1-C_6$  à chaîne droite ou ramifiée, en

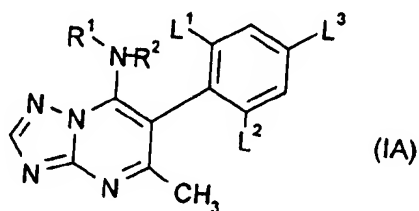
particulier 2,2,2-trifluoroéthyle ou 1,1,1-trifluoroprop-2-yle, ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> à chaîne droite ou ramifiée, en particulier allyle ou 2-méthylallyle, et R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, en particulier méthyle ou éthyle; ou

5 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, conjointement avec l'atome d'azote adjacent aux deux radicaux, représentent un noyau hétérocyclique à 5 ou 6 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, en particulier lorsque R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, conjointement avec l'atome d'azote adjacent aux deux radicaux, représentent un groupe pipéridin-1-yle éventuellement  
10 substitué, tel que pipéridin-1-yle ou 4-méthylpipéridin-1-yle;

A est N et R<sup>4</sup> est un atome d'hydrogène.

On préfère particulièrement les composés de formule IA

15



dans laquelle

20 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ont les significations données, et  
L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> et L<sup>3</sup> représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore dont l'un au moins est un atome de fluor ou de chlore.

Des résultats particulièrement bons en termes de lutte contre les champignons phytopathogènes sont obtenus à l'aide, par exemple, des  
25 composés de formule I suivants:

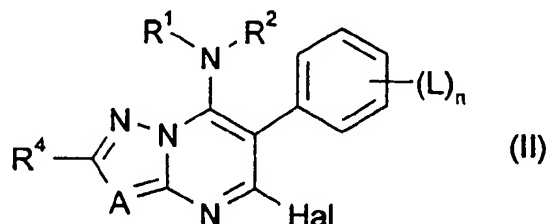
la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2-fluorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2-chlorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-  
30 pyrimidine; la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N,N-diéthylamino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-éthylamino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-(2,2,2-trifluoroéthyl)amino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-  
35 pyrimidine; la 6-(2,6-difluorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2,6-dichlorophényl)-5-méthyl-7-(4-

méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-isopropylamino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-cyclopentylamino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2,6-difluorophényl)-5-méthyl-7-(N,N-diéthylamino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-éthyl-N-2-méthylallylamino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la (2,4,6-trifluorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2,4,6-trifluorophényl)-5-méthyl-7-(pipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la (2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(pipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la (2-fluorophényl)-5-méthyl-7-(pipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-(1,1,1-trifluoroprop-2-yl)amino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2,6-difluorophényl)-5-méthyl-7-(N-(1,1,1-trifluoroprop-2-yl)amino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2,4,6-trifluorophényl)-5-méthyl-7-(N-(1,1,1-trifluoroprop-2-yl)amino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2,4,6-trifluorophényl)-5-méthyl-7-(N,N-diéthylamino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; la 6-(2,4,6-trifluorophényl)-5-méthyl-7-(N-éthylamino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine.

La présente invention fournit en outre un procédé de préparation d'un composé de formule I dans laquelle  $R^3$  représente un groupe méthyle qui comprend

(a) le traitement d'une 5-halogénoazolopyrimidine de formule II,

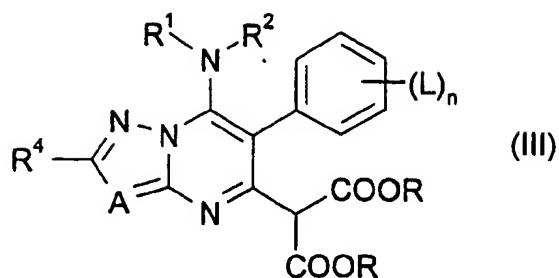
25



30 dans laquelle A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ , L et n ont les significations données pour la formule I,

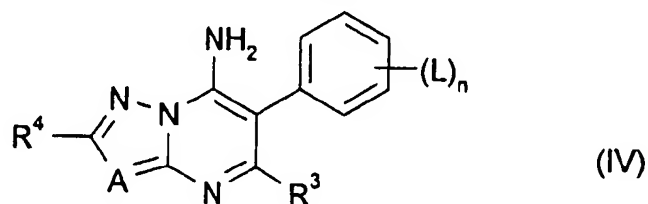
avec un manolate de dialkyle en présence d'une base,

(b) le chauffage du malonate d'aminoazolopyrimidin-5-yle résultant de formule III,

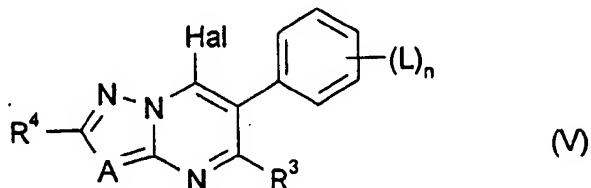


10 dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ , A, L et n ont les significations données pour la formule I, et R représente un groupe alkyle en présence d'un acide.

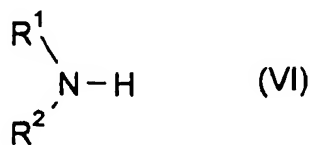
En outre, les composés de formule I peuvent aussi être préparés à partir des 7-aminotriazolopyrimidines de formule IV,



20 dans laquelle  $R^3$ ,  $R^4$ , A, L et n ont les significations données pour la formule I, qui sont traitées avec un agent d'halogénéation en présence d'un agent de diazotation, et par traitement du composé de formule générale V résultant



dans laquelle  $R^3$ ,  $R^4$ , A, L et n sont tels que définis ci-dessus; et Hal représente un atome de chlore ou de brome, avec une amine de formule générale VI



dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  sont tels que définis ci-dessus.

Les composés de formule IV sont connus, par exemple, d'après le brevet européen 0 071 792.

La réaction entre les 5-halogéno-7-amino-6-phényltriazolo-pyrimidines de formule II, qui sont connues d'après le brevet U.S. n° 5 593 996, et le malonate d'alkyle est avantageusement réalisée en présence d'un solvant. Les solvants convenables comprennent les éthers, tels que le dioxane, l'éther diéthylique et, en particulier, le tétrahydrofurane, les hydrocarbures éventuellement halogénés tels qu'une huile minérale, le dichlorométhane et les hydrocarbures aromatiques, par exemple le toluène, les nitriles tels que l'acétonitrile, ou des mélanges de ces solvants. La réaction est avantageusement réalisée à une température dans la gamme de 0°C à 100°C, la température réactionnelle préférée étant de 20°C à 70°C. On préfère aussi réaliser la réaction en présence d'une base forte. Les bases fortes convenables comprennent les hydrures tels que l'hydruire de sodium et les composés organométalliques tels que le butyllithium et les amides tels que l'amide de sodium ou le diisopropylamide de lithium.

Les composés de formule générale I se révèlent posséder une activité fongicide. Par conséquent, l'invention concerne outre une composition fongicide qui comprend une substance active, qui est au moins un composé de formule I tel que défini ci-dessus, et un ou plusieurs véhicules. Elle concerne aussi un procédé de fabrication d'une telle composition qui comprend la mise en association d'un composé de formule I tel que défini ci-dessus avec le ou les véhicules. Une telle composition peut contenir une seule substance active ou un mélange de plusieurs substances actives de la présente invention. Il est aussi envisagé que différents isomères ou mélanges d'isomères puissent avoir différents niveaux ou différents spectres d'activité et donc les compositions peuvent comprendre des isomères individuels ou des mélanges d'isomères.

Une composition selon l'invention contient de préférence de 0,5% à 95% en poids (poids/poids) de substance active.

Un véhicule dans une composition selon l'invention peut être toute matière avec laquelle la substance active est formulée pour faciliter l'application sur le lieu à traiter, qui peut être, par exemple, un végétal, une graine ou un sol, ou pour faciliter le stockage, le transport ou la manutention. Un véhicule peut être un solide ou un liquide, y compris une

matière qui est normalement un gaz mais qui a été comprimée pour donner un liquide.

Les compositions peuvent être fabriquées, par exemple, en concentrés d'émulsion, en solutions, en émulsions huile dans eau, en 5 poudres mouillables, en poudres solubles, en concentrés de suspension, en poussières, en granules, en granules dispersables dans l'eau, en micro-capsules, en gels et en d'autres types de formulation par des modes opératoires bien établis. Ces modes opératoires font appel au mélange et/ou au broyage intensif des substances actives avec d'autres substances, telles 10 que des charges, des solvants, des véhicules solides, des composés tensioactifs (tensioactifs) et, éventuellement, des auxiliaires et/ou des adjuvants solides et/ou liquides. La forme d'application, telle que la pulvérisation, l'atomisation, la dispersion ou le versement, peut être choisie comme les compositions selon les buts voulus et les circonstances données.

15 Les solvants peuvent être des hydrocarbures aromatiques, par exemple Solvesso<sup>®</sup> 200, des naphthalènes substitués, des esters d'acide phtalique, tels que le phtalate de dibutyle ou de dioctyle, des hydrocarbures aliphatiques, par exemple le cyclohexane ou des paraffines, des alcools et des glycols, ainsi que leurs éthers et esters, par exemple l'éthanol, l'éther 20 monométhylque et l'éther diméthylque d'éthylèneéglycol, des cétones telles que la cyclohexanone, des solvants fortement polaires tels que la N-méthyl-2-pyrrolidone ou la butyrolactone, des (alkyl supérieur)pyrrolidones, par exemple la n-octylpyrrolidone ou la cyclohexylpyrrolidone, des esters d'huiles végétales époxydées, par exemple l'ester d'huile de coprah 25 ou de soja méthylée, et l'eau. Des mélanges de différents liquides conviennent souvent.

Les véhicules solides, qui peuvent être utilisés pour les poussières, les poudres mouillables, les granulés dispersables dans l'eau ou les granulés, peuvent être des charges minérales, telles que la calcite, le talc, le 30 kaolin, la montmorillonite ou l'attapulgit. Les propriétés physiques peuvent être améliorées par addition d'un gel de silice hautement dispersé ou de polymères. Les véhicules pour les granulés peuvent être une matière poreuse, par exemple la pierre ponce, le kaolin, la sépiolite, la bentonite; des véhicules non sorbants peuvent être la calcite ou le sable. De plus, une

multitude de matières minérales ou organiques granulées au préalable peuvent être utilisées, telles que la dolomite ou les résidus végétaux broyés.

Les compositions pesticides sont souvent formulées et transportées sous une forme concentrée qui est ensuite diluée par l'utilisateur avant  
5 application. La présence de petites quantités d'un véhicule qui est un tensioactif facilite cette opération de dilution. Ainsi, au moins un véhicule dans une composition selon l'invention est de préférence un tensioactif. Par exemple, la composition peut contenir deux véhicules ou plus, dont l'un au moins est un tensioactif.

10 Les tensioactifs peuvent être des substances non ioniques, anioniques, cationiques ou zwitterioniques, avec de bonnes propriétés de dispersion, d'émulsification et de mouillage selon la nature du composé de formule générale I à formuler. Les tensioactifs peuvent être aussi des mélanges de tensioactifs individuels.

15 Les compositions de l'invention peuvent être formulées, par exemple, sous forme de poudres mouillables, de granulés dispersables dans l'eau, de poussières, de granulés, de solutions, de concentrés émulsifiables, d'émulsions, de concentrés en suspension et d'aérosols. Les poudres mouillables contiennent habituellement 5 à 90% en poids/poids de  
20 substance active et contiennent habituellement, en plus du véhicule solide inerte, 3 à 10% en poids/poids d'agents dispersants et mouillants et, si nécessaire, 0 à 10% en poids/poids d'un ou de plusieurs stabilisants et/ou d'autres additifs tels que des agents de pénétration ou d'adhésivité. Les poussières sont habituellement formulées en concentré de poussières ayant  
25 une composition similaire à celle d'une poudre mouillable, mais sans agent dispersant, et peuvent être diluées dans le champ avec un autre véhicule solide pour donner une composition contenant habituellement 0,5 à 10% en poids/poids de substance active. Les granulés dispersables dans l'eau et les granulés sont habituellement préparés de façon à avoir une taille comprise  
30 entre 0,15 mm et 2,0 mm et peuvent être fabriqués par une multitude de techniques. Généralement, ces types de granules contiendront 0,5 à 90% en poids/poids de substance active et de 0 à 20% en poids/poids d'additifs, tels qu'un stabilisant, des tensioactifs, des additifs pour retarder la libération et des agents liants. Les composés dits "aptés à l'écoulement à sec" se  
35 composent de granulés relativement petits ayant une concentration en

substance active relativement élevée. Les concentrés émulsifiables contiennent habituellement, en plus d'un solvant ou d'un mélange de solvants, de 1 à 80% en poids/vol de substance active, de 2 à 20% en poids/vol d'émulsifiants et de 0 à 20% en poids/vol d'autres additifs, tels  
5 que des stabilisants, des agents de pénétration et des inhibiteurs de corrosion. Les concentrés en suspension sont habituellement broyés de façon à donner un produit apte à l'écoulement stable, qui ne sédimente pas, et contiennent habituellement 5 à 75% en poids/vol de substance active, 0,5 à 15% en poids/vol d'agents dispersants, de 0,1 à 10% en poids/vol d'agents  
10 de mise en suspension, tels que des colloïdes protecteurs et des agents thixotropies, de 0 à 10% en poids/vol d'autres additifs, tels que des antimousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des agents d'adhésivité, et de l'eau ou un liquide organique dans lequel la substance active est essentiellement insoluble; certains  
15 solides organiques ou sels minéraux peuvent être présents dissous dans la formulation pour aider à empêcher sédimentation et la cristallisation ou en tant qu'agents antigels pour l'eau.

Les dispersions et les émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues par dilution du produit formulé selon l'invention  
20 avec de l'eau, entrent aussi dans le cadre de l'invention.

L'utilisation d'un véhicule qui fournit une libération lente des composés pesticides dans l'environnement d'un végétal devant être protégé est particulièrement intéressante pour prolonger la durée de l'activité protectrice des composés de cette invention.

25 L'activité biologique de la substance active peut aussi être accrue par incorporation d'un adjuvant dans la dilution à pulvériser. Un adjuvant est défini ici comme étant une substance qui peut augmenter l'activité biologique d'une substance active, mais qui n'est pas elle-même significativement active au plan biologique. L'adjuvant peut être incorporé  
30 dans la formulation en tant que co-agent de formulation ou que véhicule, ou peut être ajouté dans le réservoir de pulvérisation avec la formulation contenant la substance active.

Par commodité, les compositions peuvent être de préférence sous forme concentrée, alors que l'utilisateur final emploie généralement des  
35 compositions diluées. Les compositions peuvent être diluées jusqu'à une

concentration de 0,001% de substance active. Les doses sont habituellement dans la gamme de 0,01 à 10 kg de substance active/ha.

Des exemples de formulations selon l'invention sont:

Concentré d'émulsion (CE)

Substance active	Composé de l'exemple 1	30% (poids/vol)
Emulsifiant(s)	Atlox <sup>®</sup> 4856 B / Atlox <sup>®</sup> 4858 B <sup>1)</sup>	5% (poids/vol)
Solvant	Shellsol <sup>®</sup> A <sup>2)</sup>	à 1 000 mL

Concentré d'émulsion (CE)

Substance active	Composé de l'exemple 1	50% (poids/vol)
Agent dispersant	Soprophor <sup>®</sup> FL <sup>3)</sup>	3% (poids/vol)
Agent antimousse	Rhodorsil <sup>®</sup> 422 <sup>3)</sup>	0,2% (poids/vol)
Agent de structure	Kelzan <sup>®</sup> S <sup>4)</sup>	0,2% (poids/vol)
Agent antigel	Propylèneglycol	5% (poids/vol)
Agent biocide	Proxel <sup>®</sup> 5)	0,1% (poids/vol)
Eau		à 1 000 mL

Poudre mouillable (PM)

Substance active	Composé de l'exemple 1	60% (poids/poids)
Agent mouillant	Atlox <sup>®</sup> 4995 <sup>1)</sup>	2%
Agent dispersant	Witcosperse <sup>®</sup> D-60 <sup>6)</sup>	(poids/poids)
Véhicule/charge	Kaolin	3%
		(poids/poids)
		35% (poids/poids)

Granulés dispersables dans l'eau (GE)

Substance active	Composé de l'exemple 1	50% (poids/poids)
Agent Dispersant	Witcosperse <sup>®</sup> D-450 <sup>6)</sup>	8%
/liant		(poids/poids)
Agent mouillant	Morwet <sup>®</sup> EFW <sup>6)</sup> Rhodorsil <sup>®</sup> EP	
Agent antimousse	6703 <sup>3)</sup>	2%
Délitant	Agrimer <sup>®</sup> ATF <sup>7)</sup>	(poids/poids)
Véhicule/charge	Kaolin	1%
		(poids/poids)
		2%
		(poids/poids)
		35% (poids/poids)

## Identité des ingrédients utilisés dans les exemples

Nom	Identité
Agrimer <sup>®</sup> ATF <sup>7)</sup>	homopolymère réticulé de N-vinyl-2-pyrrolidone
Atlox <sup>®</sup> 4856 B / Atlox <sup>®</sup> 4858 B <sup>1)</sup>	mélange contenant un alkylarylsulfonate de calcium, des éthoxylates d'alcools gras et des composés aromatiques légers / mélange contenant un alkylarylsulfonate de calcium, des éthoxylates d'alcools gras et des composés aromatiques légers
Atlox <sup>®</sup> 4995 <sup>1)</sup> Kelzan <sup>®</sup> S <sup>4)</sup>	éther alkylique polyéthoxylé
Morwet <sup>®</sup> EFW <sup>6)</sup>	gomme xanthane
Propylèneglycol Proxel <sup>®</sup> 5)	produit de condensation du formaldéhyde
Rhodorsil <sup>®</sup> 422 <sup>3)</sup>	solution aqueuse de dipropylèneglycol contenant 20% de 1,2-benzisothiazolin-3-one
Rhodorsil <sup>®</sup> EP 6703 <sup>3)</sup>	émulsion aqueuse non ionique de polydiméthylsiloxanes
Shellsol <sup>®</sup> A <sup>2)</sup>	silicone encapsulée
Soprophor <sup>®</sup> FL <sup>3)</sup>	mélange d'hydrocarbures aromatiques en C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> sel d'amine de polyoxyéthylènegpolyarylphényl-éther-phosphate
Witcosperse <sup>®</sup> D-450 <sup>6)</sup>	mélange de sels de sodium d'acide naphthalène-sulfonique et d'alkylsulfonates condensés
Witcosperse <sup>®</sup> D-60 <sup>6)</sup>	mélange de sels de sodium d'acide naphthalène-sulfonique et d'alkylarylpolyoxyacétates condensés

1) disponible auprès de ICI Surfactants

2) disponible auprès de Deutsche Shell AG

3) disponible auprès de Rhône-Poulenc

5 4) disponible auprès de Kelco Co.

5) disponible auprès de Zeneca

6) disponible auprès de Witco

7) disponible auprès de International Specialty Products

10 Les compositions de cette invention peut aussi comprendre d'autres composés ayant une activité biologique, par exemple des composés ayant une activité fongicide similaire ou complémentaire ou des composés ayant

une activité de régulation de la croissance des végétaux, herbicide ou insecticide.

Ces mélanges de fongicides peuvent avoir un spectre d'activité plus large que le composé de formule générale I seul. En outre, l'autre fongicide  
5 peut avoir un effet synergique sur l'activité fongicide du composé de formule générale I.

Des exemples d'autres composés fongicides sont les suivants:  
anilazine, azoxystrobine, benalaxyl, benomyl, binapacryl, bitertanol, blasticidine S, la bouillie bordelaise, bromucanazole, bupirimate, captafol,  
10 captan, carbendazime, carboxine, carpropamid, chlorbenzthiazon, chlorothalonil, chlozolate, composés contenant du cuivre tels que l'oxychlorure de cuivre et le sulfate de cuivre, cycloheximide, cymoxanil, cypofuram, cyproconazole, cyprodinil, dichlofluanid, dichlone, dichloran, diclobutrazol, dichlocymet, diclomézine, diéthofencarb, difénoconazole,  
15 diflumétorim, diméthirimol, diméthomorph, diniconazole, dinocap, ditalimfos, dithianon, dodemorph, dodine, édifenphos, époxiconazole, étaconazole, éthirimol, étridiazole, famoxadone, fénapanil, fénarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid, fencpiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin, acétate de fentine, hydroxyde de fentine, ferimzone,  
20 fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluquinconazole, flusilazole, flusulfamide, flutolanil, fluriafol, folept, fosetyl-aluminium, fuberisazole, furalaxyl, furametpyr, guazatine, hexaconazole, imazalil, iminoctadine, ipconazole, iprodione, isoprothiolane, kasugamycine, kitazine P, kresoxim-méthyle, mancozeb, maneb, mepanipyrim, mépronil, métalaxyl,  
25 metconazole, methfuroxam, myclobutanil, néoasozine, diméthylldithiocarbamate de nickel, nitrothalisopropyle, nuarimol, ofurace, composés organo-mercuriques, oxadixyl, oxycarboxine, penconazole, pencycuron, oxyde de phénazine, phtalide, polyoxine D, polyram, probenazole, prochloraz, procymidione, propamocarb, propiconazole, propineb,  
30 pyrazophos, pyrifénos, pyriméthanol, pyroquilon, pyroxyfur, quinométhionate, quinoxyfen, quitozène, spiroxamine, SSF-126, SSF-129, streptomycine, soufre, tébuconazole, técloftalame, tecnazène, tetraconazole, thiabendazole, thifluzamide, thiophanate-méthyle, thiram, tolclofosméthyle, tolylfluanid, triadiméfon, triadiménol, triazbutyl, triazoxide, tricyclazole,

tridemorph, triflumizole, triforine, triticonazole, validamycine A, vinclozoline, XRD-563, zarilamid, zineb, ziram.

De plus, les formulations conjointes selon l'invention peuvent contenir au moins un composé de formule I et tout composé des classes  
5 suivantes d'agents de lutte biologique, tels que les virus, les bactéries, le nématodes, les champignons et d'autres micro-organismes qui conviennent à la lutte contre les insectes, les mauvaises herbes ou les maladies des végétaux ou à l'induction d'une résistance des végétaux à un hôte. Des exemples de ces agents de lutte biologique sont: *Bacillus thuringiensis*,  
10 *Verticillium lecanii*, *Autographica californica* NPV, *Beauvaria bassiana*, *Ampelomyces quisqualis*, *Bacilis subtilis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Streptomyces griseoviridis* et *Trichoderma harzianum*.

En outre, les formulations selon l'invention peuvent contenir au moins un composé de formule I et un agent chimique qui induit une  
15 résistance systémique acquise aux végétaux tel que, par exemple, l'acide nicotinique ou ses dérivés, l'acide 2,2-dichloro-3,3-diméthylcyclopropyl-carboxylique ou BION.

Les composés de formule générale I peuvent être mélangés avec de la terre, de la tourbe ou d'autres milieux de culture pour la protection des  
20 végétaux contre des maladies fongiques se développant sur les graines, la terre ou les feuilles.

L'invention fournit concerne par ailleurs l'utilisation en tant que fongicide d'un composé de formule générale I tel que défini ci-dessus ou d'une composition telle que définie ci-dessus, et un procédé pour lutter  
25 contre un champignon en un lieu, qui comprend le traitement du lieu, qui peut être par exemple les végétaux sujets ou soumis à une attaque fongique, les graines de ces végétaux ou le milieu dans lequel ces végétaux croissent ou doivent croître, avec un tel composé ou une telle composition.

La présente invention présente un large domaine d'application dans  
30 la protection des récoltes et des plantes décoratives contre une attaque fongique. Les récoltes typiques qui peuvent être protégées comprennent les vignes, les récoltes de céréales tels que le blé et l'orge, le riz, la betterave à sucre, les fruits à fleurs, les arachides, les pommes de terre et les tomates. La durée de la protection dépend normalement du composé individuel  
35 choisi, et aussi d'une variété de facteurs extérieurs tels que le climat, dont

l'impact est habituellement affaibli par l'utilisation d'une formulation convenable.

Les exemples suivants illustrent en détail la présente invention. On comprendra, toutefois, que l'invention n'est pas uniquement limitée aux  
5 exemples particuliers donnés ci-dessous.

#### Exemple 1

6-(2-Chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]-  
triazolo[1,5-a]pyrimidine

1A 6-(2-Chloro-6-fluorophényl)-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]-  
10 triazolo[1,5-a]pyrimidine-5-yl]malonate de diéthyle

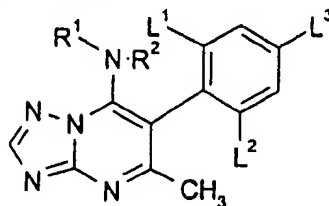
On ajoute de l'hydruure de sodium (0,27 g d'une dispersion à 50% dans l'huile minérale, 5,65 mmol) à du malonate de diéthyle (20 mL). On dilue le mélange avec de l'acétonitrile et on ajoute de la (2-chloro-6-fluorophényl)-5-chloro-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]-  
15 pyrimidine (obtenue selon le brevet U.S. n° 5 593 996, 2,0 g, 4,71 mmol). On chauffe le mélange réactionnel à 60°C et on l'agite pendant 20 heures. On ajoute du chlorure d'ammonium aqueux (50 mL) et on acidifie le mélange avec de l'acide chlorhydrique dilué. On extrait le mélange réactionnel avec de l'acétate d'éthyle (3 x 50 mL). Les phases organiques  
20 réunies sont séchées et concentrées. On purifie le résidu par chromatographie sur colonne (silice, mélange toluène : acétate d'éthyle 9 : 1). On obtient le produit pur sous forme de cristaux de couleur chamois (0,95 g) ayant un point de fusion de 162 - 163°C.

1B 6-(2-Chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-  
25 [1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidine

On chauffe un mélange de 1A (0,5 g, 1 mmol) et d'acide chlorhydrique concentré à 80°C pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est refroidi et ajusté à pH 5 par addition d'hydroxyde de sodium aqueux. Le mélange réactionnel est extrait avec de l'acétate d'éthyle. Les phases  
30 organiques réunies sont séchées et concentrées. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (silice, mélange toluène:acétate d'éthyle 2:1). On obtient le produit pur sous forme de cristaux de couleur chamois (0,27 g) ayant un point de fusion de 177 - 178°C.

#### Exemples 2-22

On synthétise les exemples suivants (tableau I: structure et point de fusion) de façon analogue à l'exemple 1.



5

Exem- ple	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>	L <sup>3</sup>	Point de fusion (°C)
2	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		F	H	H	197-199
3	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Cl	H	H	201-202
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	F	Cl	H	147-148
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	H	F	Cl	H	140-141
6	F <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -	H	F	Cl	H	
7	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		F	H	H	
8	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Cl	Cl	H	
9	2-propyle	H	F	Cl	H	
10	cyclopentyle	H	F	Cl	H	
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	F	F	H	
12	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	F	Cl	H	
13	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		F	F	F	
14	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		F	F	F	
15	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		F	Cl	H	
16	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		F	H	H	
17	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		F	F	H	
18	1,1,1-trifluoroprop-2-yl	H	F	Cl	H	
19	1,1,1-trifluoroprop-2-yl	H	F	F	H	
20	1,1,1-trifluoroprop-2-yl	H	F	F	F	
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	F	F	F	
22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	H	F	F	F	

### Études biologiques

Détermination de la dose efficace pour une inhibition de plus de 90% par les composés étudiés dans l'essai de dilutions successives avec divers champignons phytopathogènes

10

On détermine la valeur DE>90 (Dose Efficace >90%) par des essais de dilutions successives à l'aide de plaques Microtiter dotées de 24 ou 48 puits par plaque. On réalise la dilution des composés étudiés dans la solution de nutriment et la répartition dans les puits en utilisant un TECAN  
 5 RSP 5000 Robotic Sample Processor. On utilise les concentrations en composé étudié suivantes: 0,05, 0,10, 0,20, 0,39, 0,78, 1,56, 3,13, 6,25, 12,50, 25,00, 50,00 et 100,00 µg/mL. Pour la préparation de la solution de nutriment, on mélange un jus végétal V8 (333 mL) avec du carbonate de calcium (4,95 g), on le centrifuge, et on dilue le surnageant (200 mL) avec  
 10 de l'eau (800 mL), et on le place dans un autoclave à 121°C pendant 30 minutes.

Les inoculums respectifs (*Alternaria solani*, ALTESO; *Botrytis cinerea*, BOTRITI; *Leptosphaeria nodorum*, LEPTNO; *Phytophthora infestans*, PHYTIN; *Pyrenophora teres*, PYRNTE; *Rhizoctonia solani*,  
 15 RHIZO) sont placés dans les puits sous forme de suspensions de spores (50 mL;  $5 \times 10^5$ /mL) ou sur des plaquettes de gélose (6 mm) d'une culture du champignon sur gélose.

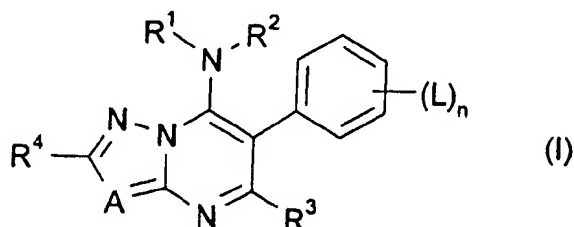
Au bout de 6-12 jours d'incubation à des températures convenables (18-25°C), on détermine les valeurs de DE>90 par inspection visuelle des  
 20 plaques. La concentration la plus faible dans la série de dilutions présentant une croissance des mycéliums de moins de 10% est définie comme étant la valeur de DE>90 (Tableau II, n.t. = non testé).

Tableau II

Ex. n°	ALTESO	BOTRCI	LEPTNO	PHYTIN	PYRNTE	RHISZO
1	0,2	0,78	1,56	n.t.	0,78	50
2	3,13	12,5	n.t.	100	100	n.t.
3	0,78	1,56	n.t.	n.t.	100	n.t.
4	25	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	3,13
5	50	25	n.t.	100	n.t.	50

# REVENDEICATIONS

## 1. Composé de formule générale I



dans laquelle

10  $R^1$  représente un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, alcadiényle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, bicycloalkyle ou hétérocyclyle, éventuellement substitué,

$R^2$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, alcadiényle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, bicycloalkyle ou hétérocyclyle, éventuellement substitué, ou

15  $R^1$  et  $R^2$ , conjointement avec l'atome d'azote adjacent à ces deux radicaux, représentent un noyau hétérocyclique éventuellement substitué,

$R^3$  représente un groupe alkyle,

$R^4$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle,

20 L représente un atome d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy éventuellement substitué,

A représente N ou  $CR^5$ , où  $R^5$  a la signification donnée pour  $R^4$ , et n est nul ou est un nombre entier compris entre 1 et 5.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $R^3$  représente un groupe méthyle.

3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que  $R^1$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_6$  à chaîne droite ou ramifiée, cycloalkyle en  $C_3-C_7$ , halogénoalkyle en  $C_1-C_6$  à chaîne droite ou ramifiée, ou alcényle en  $C_2-C_6$  à chaîne droite ou ramifiée, et  $R^2$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_6$ , ou

30  $R^1$  et  $R^2$ , conjointement avec l'atome d'azote adjacent, représentent un noyau hétérocyclique avec 5 ou 6 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle en  $C_1-C_6$ .

4. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, 35 caractérisé en ce que

A est N, et

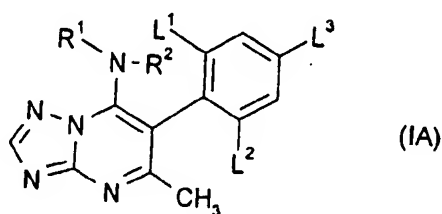
R<sup>4</sup> est un atome d'hydrogène.

5. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que

5 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, conjointement avec l'atome d'azote adjacent, représentent un groupe hétérocyclique choisi parmi les groupes pipéridin-1-yle et 4-méthylpipéridin-1-yle.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes de formule IA

10



15

dans laquelle

R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ont les significations données, et

L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> et L<sup>3</sup> représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, de fluor ou de chlore, l'un au moins étant un atome de fluor ou de chlore.

20 7. Composés de formule I suivants:

la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidine

la 6-(2-fluorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pyrimidine

25 la 6-(2-chlorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pyrimidine

la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N,N-diéthylamino)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidine

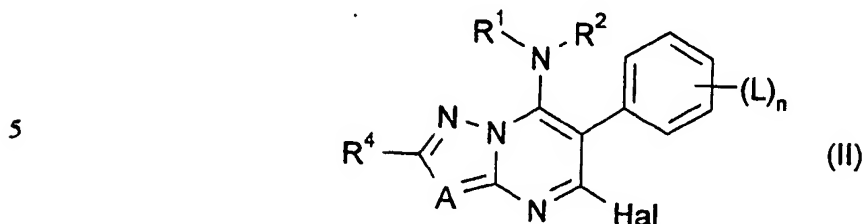
la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-éthylamino)-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pyrimidine

30 la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-(2,2,2-trifluoroéthyl)amino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine

la 6-(2,6-difluorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidine

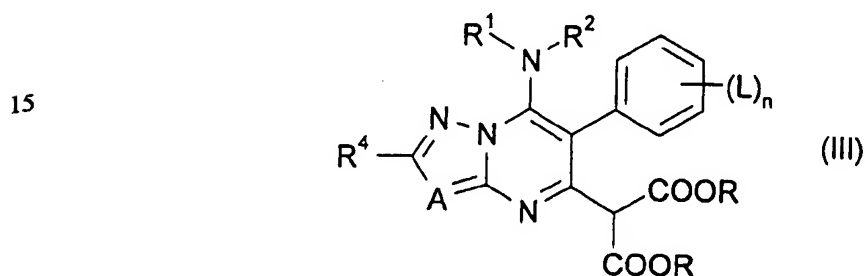
- la 6-(2,6-dichlorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]-  
triazolo[1,5-a]pyrimidine
- la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-isopropylamino)-[1,2,4]-  
triazolo[1,5-a]pyrimidine
- 5 la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-cyclopentylamino)-[1,2,4]-  
triazolo[1,5-a]pyrimidine
- la 6-(2,6-difluorophényl)-5-méthyl-7-(N,N-diéthylamino)-[1,2,4]triazolo-  
[1,5-a]pyrimidine
- la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-éthyl-N-2-méthylallylamino)-  
10 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine
- la 6-(2,4,6-trifluorophényl)-5-méthyl-7-(4-méthylpipéridin-1-yl)-[1,2,4]-  
triazolo[1,5-a]pyrimidine
- la (2,4,6-trifluorophényl)-5-méthyl-7-(pipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-  
pyrimidine
- 15 la (2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(pipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo-  
[1,5-a]pyrimidine
- la (2-fluorophényl)-5-méthyl-7-(pipéridin-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-  
pyrimidine
- la 6-(2-chloro-6-fluorophényl)-5-méthyl-7-(N-(1,1,1-trifluoroprop-2-yl)-  
20 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine
- la 6-(2,6-difluorophényl)-5-méthyl-7-(N-(1,1,1-trifluoroprop-2-yl)amino)-  
[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine
- la 6-(2,4,6-trifluorophényl)-5-méthyl-7-(N-(1,1,1-trifluoroprop-2-yl)-  
amino)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine
- 25 la 6-(2,4,6-trifluorophényl)-5-méthyl-7-(N,N-diéthylamino)-[1,2,4]triazolo-  
[1,5-a]pyrimidine
- la 6-(2,4,6-trifluorophényl)-5-méthyl-7-(N-éthylamino)-[1,2,4]triazolo[1,5-  
a]pyrimidine.
8. Procédé de préparation d'un composé de formule I, dans laquelle R<sup>3</sup>  
30 représente un groupe méthyle, caractérisé en ce qu'il comprend

(a) le traitement d'une 5-halogéno-azolopyrimidine de formule II



dans laquelle A, R¹, R², R⁴, L et n ont les significations données pour la  
 10 formule I et Hal représente un atome d'halogène, avec un malonate d'alkyle  
 en présence d'une base,

(b) le chauffage du malonate d'aminoazolopyrimidin-5-yle résultant  
 de formule III



20 dans laquelle R¹, R², R⁴, A, L et n ont les significations données dans les  
 revendications précédentes, et R représente un groupe alkyle, en présence  
 d'un acide.

9. Composé de formule III

dans laquelle R, R¹, R², R⁴, A, L et n ont les significations données dans les  
 25 revendications précédentes.

10. Composition fongicide, caractérisée en ce qu'elle comprend un  
 véhicule et, en tant qu'agent actif, au moins un composé de formule I tel  
 que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.

11. Procédé pour lutter contre un champignon en un lieu, caractérisé en  
 30 ce qu'il comprend le traitement du lieu avec un composé de formule I tel  
 que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou avec une  
 composition telle que définie dans la revendication 10.

12. Utilisation en tant que fongicide d'un composé de formule I tel que  
 défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou d'une composition  
 35 telle que définie dans la revendication 10.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**